

CATALYST-TREATING LIQUID, CATALYST-CARRYING METHOD AND CONDUCTOR-FORMING METHOD

Publication number: JP4215855 (A)

Publication date: 1992-08-06

Inventor(s): ISHIKAWA FUTOSHI; KONDO KOJI; IRIE MASAHIRO; ISHIDA NOBUMASA

Applicant(s): NIPPON DENSO CO

Classification:

- international: *B01J23/44; B01J37/02; B01J37/34; C03C17/10; C07B61/00; C23C18/30; G01N27/409; B01J23/44; B01J37/00; C03C17/06; C07B61/00; C23C18/20; G01N27/409; (IPC1-7): B01J23/44; B01J37/02; B01J37/34; C03C17/10; C07B61/00; C23C18/30; G01N27/409.*

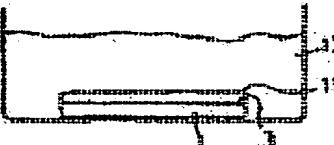
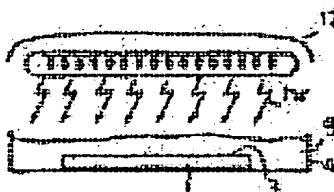
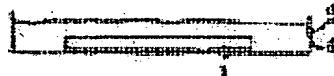
- European:

Application number: JP19910049440 19910314

Priority number(s): JP19910049440 19910314; JP19900084813 19900402

Abstract of JP 4215855 (A)

PURPOSE: To provide a catalyst-treating liquid which is effective in applying catalyst metal to a base material and hence a film having good density force, preciseness, selectivity, etc., is provided in the case of electroless plating and further bath decomposition is avoided. CONSTITUTION: When a catalyst treating liquid is present over a base material 1, by applying light irradiation hr to the material 1, a metal 3 able to act as catalyst can be deposited on the material 1 and the catalyst metal 3 can be contained in the liquid in the form of ions.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-215855

(43)公開日 平成4年(1992)8月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 37/02	301 N	8516-4G		
23/44		8017-4G		
37/34		8516-4G		
C 03 C 17/10		7003-4G		
		6923-2 J	G 01 N 27/58	B
			審査請求 未請求 請求項の数19(全 16 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-49440
 (22)出願日 平成3年(1991)3月14日
 (31)優先権主張番号 特願平2-84813
 (32)優先日 平2(1990)4月2日
 (33)優先権主張国 日本(J P)
 (31)優先権主張番号 特願平2-87467
 (32)優先日 平2(1990)4月3日
 (33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004260
 日本電装株式会社
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (72)発明者 石川 太志
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
 装株式会社内
 (72)発明者 近藤 宏司
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
 装株式会社内
 (72)発明者 入江 正浩
 大阪府堺市御池台3-22-6
 (74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

最終頁に続く

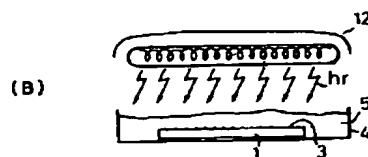
(54)【発明の名称】触媒処理液、触媒担持方法及び導体形成方法

(57)【要約】

【目的】触媒処理液に関し、基質上に触媒金属を付与するのに有効であり、よって無電解めっき時等、密着力、精密度、選択性等にすぐれた皮膜を提供することができ、しかも浴分解を起こすことのない触媒処理液を提供することを目的とする。

【構成】基質1の表面にある時に、その基質1に対する光の照射hrによって、触媒として作用し得る金属3を基質1上に析出可能であり、そして触媒金属3をイオンの形で含有できる触媒処理液とする。

本発明による触媒処理液を用いた無電解めっき



1…基質 11…めっき皮膜
 3…触媒金属 12…ランプ
 4…シャーレ 13…無電解めっき液
 5…触媒処理液

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基質の表面にある時に、その基質に対する光の照射によって、触媒として作用し得る金属を前記基質上に析出可能であり、そして前記触媒金属をイオンの形で含有していることを特徴とする触媒処理液。

【請求項2】 前記触媒金属のイオンを錯化し得る有機物系の錯化剤をあわせて含有することを特徴とする請求項1に記載の触媒処理液。

【請求項3】 パラジウムをPd²⁺イオンの形で含有し、該Pd²⁺イオンを錯化可能な有機物系の錯化剤をあわせて含有し、そして基質に接触された後に200~600nmの波長を有する光の照射によってパラジウム金属を前記被めつき面上に析出可能であることを特徴とする請求項2に記載の触媒処理液。

【請求項4】 Pd²⁺イオンの形で含有されたパラジウムと、少なくとも水酸基もしくはカルボキシル基を含有する有機物系の錯化剤とからなることを特徴とする請求項3に記載の触媒処理液。

【請求項5】 前記有機物系の錯化剤は、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、酢酸ナトリウム、ロッセル塩、N-TA(二トリロ三酢酸)、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、HEA(N,N,N',N'-テトラキス-(2-ヒドロキシルエチル)エチレンジアミン)、TEA(トリエタノールアミン)、TIPA(トリイソプロパノールアミン)、コハク酸、グルコヘプトン酸、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシン、安息香酸、o-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、ジフェン酸、o-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸及び3,5-ジヒドロキシ安息香酸のいずれか1種よりなることを特徴とする請求項3に記載の触媒処理液。

【請求項6】 触媒として作用し得る金属を基質上に担持するに当って、前記触媒金属のイオンを含む触媒処理液を基質と接触させかつ特定の波長を有する光を照射して触媒金属を基質上に担持することを特徴とする触媒担持方法。

【請求項7】 基質を触媒処理液に浸漬することによってその触媒処理液を基質と接触させかつ特定の波長を有する光を照射して触媒金属を基質上に担持することを特徴とする請求項6に記載の触媒担持方法。

【請求項8】 触媒処理液を基質上に塗布することによってその触媒液を基質と接触させかつ特定の波長を有する光を照射して触媒金属を基質上に担持することを特徴とする請求項6に記載の触媒担持方法。

【請求項9】 基質をラングミュアープロジェット法により触媒処理液と水との界面で上下することによってそ

10

2

の触媒処理液を基質と接触させかつ特定の波長を有する光を照射して触媒金属を基質上に担持することを特徴とする請求項6に記載の触媒担持方法。

【請求項10】 前記触媒処理液が、前記触媒金属のイオンを錯化し得る有機物系の錯化剤をあわせて含有することを特徴とする請求項6に記載の触媒担持方法。

【請求項11】 前記光が200~600nmの波長を有し、前記基質の全面に照射するかもしくはその選ばれた面に選択的に照射することを特徴とする請求項6に記載の触媒担持方法。

【請求項12】 前記光がレーザ光であり、前記基質の選ばれた面に光走査により選択的に照射することを特徴とする請求項6に記載の触媒担持方法。

【請求項13】 200~600nmの波長を有する光の照射を選択的に行う場合、非照射部の触媒金属イオンを金属めつき工程に先がけて溶解除去することを特徴とする請求項11に記載の触媒担持方法。

20

【請求項14】 所定の形状を有する基体上に導体を形成するに当って、触媒として作用し得る金属のイオンを含む触媒処理液を基体と接触させて該基体の表面に付着させ、前記触媒処理液の存在下、前記基体の表面に前記触媒金属のイオンを触媒金属に変換し得る特定の波長を有する光を照射して触媒金属を基体上に担持し、前記触媒金属の存在下、導体形成用の金属のめっきを前記基体表面に施して導体を形成すること、を特徴とする導体形成方法。

【請求項15】 前記触媒処理液が、前記触媒金属のイオンを錯化し得る有機物系の錯化剤をあわせて含有することを特徴とする請求項14に記載の導体形成方法。

30

【請求項16】 前記光が200~600nmの波長を有し、前記基体の全面に照射するかもしくは、遮光マスクの存在下、前記基体の表面のうち導体形成部位にのみ選択的に照射することを特徴とする請求項14に記載の導体形成方法。

【請求項17】 200~600nmの波長を有する光の照射を選択的に行う場合、非照射部の触媒金属イオンを金属めつき工程に先がけて溶解除去することを特徴とする請求項16に記載の導体形成方法。

40

【請求項18】 前記光がレーザ光であり、前記基体の表面のうち導体形成部位にのみ光走査により選択的に照射し、そして光照射後であって金属めっき工程の前、非照射部の触媒金属イオンを溶解除去することを特徴とする請求項14に記載の導体形成方法。

【請求項19】 前記基体が酸素センサを構成するためのものであって固体電解質材料からなり、該基体上に白金電極を形成することを特徴とする請求項14に記載の導体形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は触媒処理液に関し、さら

に詳しく述べると、無電解めっき時に触媒として作用し得る金属あるいはさまざまな触媒反応をおこす触媒金属を基質上に付着させるために用いられる触媒処理液に関する。本発明はまた、このような触媒処理液を使用して、触媒金属を基質上に担持する方法、及び導体を基体上に形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の無電解めっきにおいて、使用される触媒として最も広く用いられているものにPd(パラジウム) - Sn(錫)のコロイドがある。しかし、ここで、めっき反応の触媒となるのは、あくまでもPdであり、Snは単にPdと被めっき面との付着を助けるのみで、めっきの進行にとっては、めっきを妨害することが多い。そこで、通常、Pd-Snコロイドを吸着させた後に、アクセレレータと呼ばれる「Sn抜き」処理を行ってから、めっきを施すのが通例である。

【0003】図7は、このPd-Snコロイドを触媒として使用した従来の無電解めっきの一例を順を追って示したものである：先ず、図7(A)に示されるように、被めっき面10を清浄にした被めっき物1を得る。次いで、被めっき面に触媒としてのPd-Snコロイドを施すため、被めっき物をPd-Snコロイド液に浸漬する。被めっき物をコロイド液から取り出すと、図7(B)に示されるように、被めっき物1の被めっき面上にPdがSnにより吸着された形で付着せしめられたものが得られる。前記したようにSnはめっき反応を妨害する可能性があるので、図7(C)に示されるように余分のSnを除去するため、被めっき物を適当なアクセレレータ液に浸漬してSn抜き処理を行う。Sn抜き処理の完了後、常法に従って無電解めっきを行う。図7(D)に示されるように触媒としてのPd核が有効に作用し、めっき皮膜21が形成される。

【0004】しかし、この従来方法にもいくつかの問題点が残されている。最も大きな問題点は、浸漬によりPd-Snが吸着されるため、めっき不要部分についても、めっき部分と同様に触媒が存在することである。このことは、レジスト等によりマスクを構成してこのマスクで触媒を覆ってしまうことで対処するが、レジストと基質との間に永久的な触媒が存在することは、得られる製品の電気特性をおとす原因となる。また、Sn抜き工程で多くのSnを除去できるけれども、Snが必ず混在し、よって、めっき反応を妨害可能である。これらの2つの問題点は、より精密なめっきを施そうとする場合、非常に深刻な問題となる。

【0005】そこで、Snを用いないで触媒金属パラジウムを直接に析出させる方法も例えば特開昭61-127868号公報により公知である。この方法は気相成長法により金属パラジウム核を付着させるものであるので、装置が大がかりとなるという欠点があるほか、信頼性やめっき皮膜の密着力の面でおも改良の余地を残している。さ

らに、上記のような無電解めっきに関連して、例えば酸素(O₂)センサ等における、触媒の形成しにくい場所での導体(ここでは電極)形成の問題を考慮しなければならない。なぜなら、酸素センサ等のセンサの電極は、周知の通り、電極形成のための金属めっきを行う前に基体表面に触媒として作用し得る金属、すなわち、触媒金属を担持することを必須としているにもかかわらず、カップ形状の内側に触媒金属を担持しなければならず、これは非常に困難であるからである。

【0006】つまり、O₂センサは、図8に示すように、カップ形状を成す固体電解質からなる基体31とその内外両表面の測定電極及び基準電極32(Pt)とよりなるが、化学めっきによるこれらPt電極の形成は、次の方法によって行われる。つまり、先に無電解めっきの説明のところで述べたようにめっきの核となる触媒(一般的にはPd, Pt等)を必要とする。この触媒の形成は、O₂センサの基体の外面に選ばれた触媒金属のイオン(Pdイオン、Ptイオン等)と還元剤を噴霧し、かつ基体の内面にPdイオン、Ptイオン等を注入し、約5時間にわたって乾燥させて水分を飛ばすことによってイオンを固着させ、その後に固着イオンを還元剤で金属に還元することによって行っている。したがって、基体の外面の触媒化は短時間で可能であるというものの、内面の触媒化は複雑で長時間の処理を要するため、工数アップの原因となっている。加えて、この触媒形成方法では、電極を形成しようと意図する部位のみに選択的に触媒を形成することができず、基体の内外全面に触媒が形成されるため、引き続ぐ電極形成のための化学めっきにおいて、高価なPtからなる膜が電極として必要となる部分以外にも形成されていた。すなわち、この触媒形成方法は経済的にも問題となっている。

【0007】そこで、従来より、Pt電極の選択的形成とそのための基体の部分触媒化を達成するため、特開昭61-234351号公報は粘着テープの使用を提案する。すなわち、この公報に記載の方法によると、従来の方法で触媒処理を行う時、Pt電極形成部位以外の不必要な部分を粘着テープでマスキングし、このマスキング条件下において触媒処理を行い、その後にテープを剥離し、除去する。しかし、この方法では、マスキング用の粘着テープを製品ごとにはらなければならないため、電極材料(Pt)費は節約できる反面、工数が増加するという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、第1に、基質上に触媒金属を付与するのに有効であり、よって無電解めっき時等、密着力、精密度、選択性等にすぐれた皮膜を提供することができ、しかも浴分解を起こすことのない触媒処理液を提供することを目的とする。本発明は、第2に、触媒として作用し得る金属を基質上に担持するためのものであって、上記した触媒処理液を使用す

5

る改良された触媒担持方法を提供することを目的とする。

【0009】本発明は、第3に、所定の形状を有する基体上に導体を形成するためのものであって、上記した触媒処理液を使用する改良された導体形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記した第1の目的は、本発明によれば、基質の表面にある時に、その基質に対する光の照射によって、触媒として作用し得る金属、すなわち、触媒金属を前記基質上に析出可能であり、そして前記触媒金属をイオンの形で含有していることを特徴とする触媒処理液によって達成することができる。

【0011】本発明による触媒処理液は、好ましくは、前記触媒金属のイオンを錯化し得る有機物系の錯化剤をあわせて含有する。前記した触媒金属及び錯化剤は、それぞれ、本発明の触媒処理液中において任意の量で使用することができ、しかし、通常その使用量は所望とする結果等のいろいろなファクタに依存する。本発明者らの知見によれば、触媒処理液の全量を基準にして、触媒金属化合物（例えばPdCl₂等）の使用量は約0.00001~10モル／リットルであり、また、錯化剤（例えばリンゴ酸等）の使用量は約0.00001~20モル／リットルである。さらに、触媒処理液のpH値は、好ましくは最低2、より好ましくは4~13である。pH値の調整は適当な酸又はアルカリの添加により、常法に従って行うことができる。

【0012】本発明の触媒処理液は、本発明の好ましい1態様に従うと、パラジウムをPd²⁺イオンの形で含有し、該Pd²⁺イオンを錯化可能な有機物系の錯化剤、例えばリンゴ酸などをあわせて含有し、そしてその触媒液に被めっき面を浸漬もしくは被めっき面に塗布された後に紫外線光～可視光の照射によってパラジウム金属を前記被めっき面上に析出可能である。パラジウムは好ましくはPdCl₂として用いられる。

【0013】上記した第2の目的は、本発明によれば、触媒として作用し得る金属を基質上に担持するに当つて、前記触媒金属のイオンを含む触媒処理液を基質と接触させかつ該基質に対して特定の波長を有する光を照射*

触媒処理液(pH=7)

浴成分	使 用 量
PdCl ₂	0.0001 モル／リットル (17.7mg／リットル)
HCl	100ml／リットル
クエン酸	0.001モル／リットル

光照射の条件

- 光源…メタルハライドランプ
- 照射時間…約2分30秒間
- 電力…9kW(約90A)

この触媒処理液を調製するため、PdCl₂をHClに溶解してHCl酸性溶液を得た。しかし、そのままではPd²⁺がCl⁻によって強く配位される為、光還元が起こらない。従

50

って、NaOH等によりpHを中性域に調整することになる。しかし、このままで中性かアルカリ性にするとPd²⁺は不安定すぎて光により分解、つまり光があたった所の浴中

6

*して触媒金属を基質上に担持することを特徴とする触媒担持方法によって達成することができる。上記した第3の目的は、本発明によれば、所定の形状を有する基体上に導体を形成するに当つて、触媒として作用し得る金属のイオンを含む触媒処理液を基体と接触させて該基体の表面に付着させ、前記触媒処理液の存在下、前記基体の表面に前記触媒金属のイオンを触媒金属に変換し得る特定の波長を有する光を照射して触媒金属を基体上に担持し、そして前記触媒金属の存在下、導体形成用の金属のめっきを前記基体表面に施して導体を形成すること、を特徴とする導体形成方法によって達成することができる。

【0014】

【作用】上記から理解されるように、本発明の触媒処理液とそれを用いた被めっき面に対する触媒の付与は、触媒金属イオンの光還元反応にもとづいている。換言すると、本発明の触媒付与方法は、従来のそれのように還元剤の使用によるのではなくて、光照射ならびに光の吸収によってなされる光還元反応に依存している。本発明者らは、特に、樹脂やアルミナのような汎用的な材料上でパラジウムイオンPd²⁺を光還元させる研究の途上で、Pd²⁺とそれを錯化する能力のある錯化剤があれば、ある特定の材料の表面に於て、特定の光の波長により、極めてすみやかに光還元反応が進行し、Pd核が形成され、無電解めっきが起こることを見い出し、よって本発明を完成するに至った。

【0015】特に触媒金属としてのパラジウムを例にとって本発明の作用を説明すると、本発明では、触媒処理液成分であるPd²⁺が光により浴中あるいは、光吸収のない面上で還元されないよう、Pd²⁺の錯化剤を添加することが特徴である。このことにより、Pd²⁺は直接的に光還元されず、浴分解を防ぐことができる。しかしながら、この錯化剤がない場合、ほとんど光還元されないため、錯化剤を用いる理由はあくまで光還元反応をおこすためである。この代表的な浴成分及び光照射条件は次表の通りである。

【0016】

7

すべてにPd⁰ が析出してしまう。本発明者らが目的とするものは、光吸収のある面上のみでPd²⁺ が光触媒的な還元を起こすことにあるため、光触媒とならない（光の吸収しない）面で還元が起こらない程度にPd²⁺ を安定化する必要がある。そこで、Pd²⁺ の安定化の為、適度に錯化する錯化剤を種々検討した。その代表例が上表ではクエン酸である。通常、Pd²⁺ はカルボン酸と配位結合を取りやすく、安定化される。その為、上表の組成で、例えばガラス基材上にパターンングしたITOのみに触媒を付与しようとした時、ガラスになくてITOにある吸収帯、主に350～600nmの光をあてると、ITOの表面は光励起することにより、ある種の光触媒的還元反応が起こり、ITO上にのみPd⁰ 核が生成し、ガラス上では全く生成しない。従って、化学NiめっきはITO上にのみ起こり、完全な選択めっきが遂行される。

【0017】また、本発明の電極形成方法でも、良好なめっき皮膜=電極皮膜を形成するに至るまでのメカニズムは基本的に前記触媒担持方法と同じで形状に関係なく容易に触媒を担持させることができる。

【0018】

【実施例】図1は、本発明による触媒処理液を用いた、被めっき面に対する触媒金属の付着（触媒担持）と引き続く無電解めっきを順を追って示した断面図である。この図を参考しながら、本発明の好ましい態様を説明する。先ず、被めっき面を有する基質（被めっき物）を用意する。この基質は、プラスチック、セラミックス、ガラスなどの絶縁物からなっていても、金属などの導電物からなっていても、あるいはシリコンなどの半導体からなっていてもよい。被めっき面は、めっき皮膜の良好な付着を保証するため、脱脂、アルコール洗浄等によって前処理及び／又は清浄化されていることが好ましい。

【0019】次いで、図1(A)に示されるように、基質1を本発明の触媒処理液5に浸漬させる。シャーレ4内の触媒処理液5中で用いられる触媒金属イオンは、本発明において触媒となり得る金属核を析出し得るものであれば何であってもよく、前記したように、好ましくはパラジウム、白金、金、銀、その他である。なお、以下においては特にパラジウムを例にとって本発明を説明するけれども、本発明はこれのみに限定されないことを理解されたい。さらに、触媒処理液5は有機系の錯化剤を含有することが特色である。ここで使用する錯化剤は、触媒金属イオンを錯化する能力があるならば特に限定されるものではないけれども、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、酢酸ナトリウム、ロッセル塩、NTA(二トリロ三酢酸)、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、HEA(N,N,N',N'-テトラキス-(2-ヒドロキシルエチル)エチレンジアミン)、TEA(トリエタノールアミン)、TIPA(トリイソプロパノールアミン)、コハク酸、グルコヘプトン酸、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロ

10

20

30

40

50

8

キシヒドロキノン、フロログルシン、安息香酸、オーフタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、ジフェン酸、オーヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸及び3,5-ジヒドロキシ安息香酸が好ましい。

【0020】触媒処理液と基質との接触方法は特に限定されない。この技術分野において一般的に用いられている方法に従って行うことができるけれども、なかんずく、浸漬被覆法、はけ塗り法、ラングミュアーブロジェット法(LB法)などを有利に用いることができる。図2は、触媒処理液と基質との接触方法を略示したものである。図2(A)は浸漬被覆法の例である。図示されるように、適当な浴槽4に触媒処理液5を入れ、これに基質1を浸漬する。基質1は、浴槽4から取り出した後、光照射工程へ進む。図2(B)ははけ塗り法の例である。基質1の上に、はけ6を用いて、触媒処理液を塗布する。もちろん、はけ以外の塗布手段を用いて触媒処理液を塗布することも可能である。図2(C)はLB法の例である。浴槽7に水8を入れ、水面上に触媒金属イオンを含む水の膜9を開いておく。基質1を触媒膜9の膜面に対して上下し、この上下操作を数回にわたって繰り返すと、緻密な触媒金属膜(図示せず)を基質表面上に移しとることができる。なお、図2に示した以外の接触方法も必要に応じて利用し得ることは、ここで図示して説明しないけれども、容易に理解されるであろう。

【0021】次いで、図1(B)に示されるように、触媒処理液5に浸漬したまゝの基質1にランプ12からの光を照射する。この光照射は、前記したように触媒液中の金属イオンを基質上で光還元して基質の表面に触媒金属核として析出するためのものであり、いろいろな光源からの光、例えば紫外線光やレーザー光などを用いて行うことができる。ここで使用する光やその波長は、通常、用いられる基質の吸収特性あるいは触媒処理液の吸収に依存するであろう。例えば、ガラス基質上にパターン状に被着せしめられたITO被膜に金属めっきを施そうとするような場合、ガラスには吸収がなく、ITOのみに吸収がある波長がある光、好ましくは500nm以下の波長を有する紫外線光を用いて光照射を行うことが好ましい。

【0022】次いで、この触媒金属核を無電解めっきの触媒として使用する場合は、図1(C)に示されるように無電解めっきを実施する。この無電解めっきは常法に従って、基質1を化学めっき浴13に浸漬することによって行うことができ、例えば、化学ニッケルめっき、化学銅めっきなどを包含する。結果として、触媒金属3を核としてめっきが進行し、最終的にめっき皮膜11が得られる。なお、図では被めっき面の全面に触媒金属が析出しているけれども、もしも被めっき面が前記したようにバ

ターン化されたITO被膜でありかつ下地となる基質がガラスであるならば、ITOパターン上のみに選択的に触媒金属が析出し、したがって、めっき皮膜もそのITOパターン上のみに形成されるであろう。

【0023】上記したような無電解めっきの実施は、そのいくつかを具体的に示すと、次の通りである。*

触媒処理液の組成：

成 分	量
PdCl ₂	0.0001モル／リットル
HCl	100ml／リットル
クエン酸	0.001モル／リットル

所定時間の経過後、基材を触媒処理液に入れたまゝの状態で上方から紫外線光（波長350～500nm）を照射した（照射時間約2.5分）。ITO被膜パターン上においてパラジウムの選択的析出が認められた。引き続いて基材※

成 分	量
トップニコロンITO-90-M	100ml／リットル
トップニコロンITO-90-I	50ml／リットル

奥野製薬（株）製

また、めっき浴の温度は80°C、めっき時間は5分間であった。ITO被膜パターン上のパラジウムを核としてめっきが進行し、膜厚約1μmの均一なニッケル皮膜が形成された。このめっき部と非めっき部の境界は明りょうであり、選択性の良好なめっきが得られたことを示した。なお、露出せるガラス基質上にはニッケルめっきの析出は認められなかった。

★

用いられた評価基準：

評価点	反応性（ITO上の めっき析出率、%）	選択性（ガラス上の めっき未析出率、%）
5	100	100
4	75～99	75～99
3	50～74	50～74
2	25～49	25～49
1	1～24	1～24
0	0	0

さらに、上記した反応性及び選択性の評価に加えて、得られたニッケルめっきのITO被膜に対する密着力を評価するため、テープ剥離試験を行った。ニッケルめっき皮膜に粘着テープ（1cm幅）を密着し、次いで90°方向に剥離して皮膜の同時剥離の有無を検査したけれども、ニッケルめっき皮膜は全く剥離を示さず、良好な密着力を有することが確認された。

例2（比較例）

前記例1に記載の手法を繰り返したけれども、本例では、比較のため、本発明の触媒処理液に代えて次のように

実験	反応性	選択性
1	0	—
2	0	—
3	5	1
4	0	—

*例1

ガラス基材上に膜厚2000ÅのITO被膜パターンを被着したものを使い、これを用いた。この被着物の表面を清浄化した後基材全体を次の組成の触媒処理液（pH=7）に10分間にわたって浸漬した。

※を触媒処理液から取り出し、次の組成のニッケルめっき浴（pH=5.0）に浸漬して無電解めっきを行った。

【0024】

20★【0025】次いで、得られたニッケルめっきを次のよう評価基準の下で反応性（ITO上のめっき析出率）及び選択性（ガラス上のめっき未析出率）に関して評価したところ、反応性及び選択性とも評価点が5であり、選択性の良好なニッケルめっきが得られたことを示した。

な従来の触媒処理液を使用した。

実験1…PdCl₂+HCl溶液（錯化剤不含；pH<1）

実験2…PdCl₂水溶液（pH>12）

実験3…PdCl₂水溶液（pH=7）

実験4…PdCl₂水溶液（pH<3）

いずれの実験の場合にも不満足なニッケルめっきしか得られず、前記例1に記載の反応性及び選択性の評価結果は次表の通りであった。

【0026】

例3

本例では、種々の化合物のPd錯化剤としての適否を説明する。

【0027】前記例1に記載の手法を繰り返したけれども、本例では、次の表1に記載のような種々の錯化能力を有する化合物をPd錯化剤として使用した。次の表1に記載の評価結果（反応性及び選択性に関して）から理解されるように、化合物中にカルボキシル基または水酸基を有するものがPd錯化剤として有用である。

【0028】

【表1】

Pd錯化剤	反応性	選択性
リンゴ酸	5	1
ロッシェル塩	5	1
マロン酸	5	3
EDTA	3	5
酢酸ナトリウム	5	5
クアドロール	0	-
トリエタノールアミン	0	-
2, 2'-ビビリジル	0	-
チオ尿素	0	-

* 【0029】

例4

本例では、種々の錯化剤と種々の基材の組み合わせ使用について説明する。前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、錯化剤として次の表2に記載のものを使用し、また、基材として、透明電極として用いられているITO基板、ガラス基板、アルミナ基板（96%、92%）、ガラスエポキシ樹脂基板、そしてゴム系接着剤をコートしたガラスエポキシ樹脂基板を使用した。その他の変更点は次の通りである：

触媒処理液のpH…表2に記載。

【0030】光照射…紫外線光を2.5分間照射（メタルハライドランプ使用の9000W UV硬化炉）。

無電解めっき…1分間のニッケルめっき；奥野製薬（株）製のトップニコロン（商品名）をニッケルめっき浴として使用。得られたニッケルめっきの反応性を3段階評価（全面反応を○、一部反応を△、そして反応なしを×）したところ、次の表2に記載の評価結果が得られた。

20 【0031】

【表2】

錯化剤	pH	ITO基板	ガラス基板	アルミナ基板		ガラスエポキシ樹脂基板	
				96%	92%	接着剤なし	接着剤付
酢酸ナトリウム	10	△	×	×	×	×	△
TBA	10	×	×	○	○	△	○
HBA	10	×	×	△	△	△	○
ロッシェル塩	10	○	△	○	○	×	○
クアドロール	10	△	△	○	○	○	○
NTA	10	△	×	○	○	○	○
2, 2'-ビビリジル	10	×	×	×	×	×	×
マロン酸	10	△	×	×	×	×	×
EDTA	10	○	×	○	○	△	○
リンゴ酸	10	○	△	○	○	○	○
クエン酸	10	○	○	○	○	×	○
OH ⁻	13<	×	△	×	×	○	○
なし（对照）	1>	×	×	×	×	×	×

【0032】

例5

本例でも、種々の錯化剤と種々の基材の組み合わせ使用について説明する。前記例4に記載の手法を繰り返したが、本例では、基材を触媒処理液に入れたまゝの状態で上方から紫外線光を照射することに代えて、基材を触媒

液から取り出して乾燥（80°Cで10分間）した後で波長350～500nmの紫外線光を約2.5分間にわたって照射した。得られた評価結果を次の表3に示す。

【0033】

【表3】

錯化剤	pH	ITO基板	ガラス基板		アルミナ基板		ガラスエポキシ樹脂基板	
			96%	92%	接着剤なし	接着剤付		
酢酸ナトリウム	10	△	×	×	×	×	×	△
TEA	10	×	×	×	×	△	○	
HEA	10	×	×	×	×	△	○	
ロッシェル塩	10	○	△	○	○	×	○	
クアドロール	10	△	△	×	×	○	○	
NTA	10	△	×	×	×	○	○	
2, 2'-ビビリジル	10	×	×	×	×	×	×	
マロン酸	10	△	×	×	×	×	×	
EDTA	10	○	×	×	×	△	○	
リンゴ酸	10	○	△	○	○	○	○	
クエン酸	10	○	○	○	○	×	○	
OH ⁻	13<	×	△	×	×	○	○	
なし(対照)	1>	×	×	×	×	×	×	

【0034】上記表2及び表3に記載の結果から、錯化剤を用いることにより、基板表面でPd²⁺の光還元反応が起り、Pd⁰が析出し、めっき反応の触媒となっていることがわかる。通常のPd²⁺溶液(対照)ではそのような光還元反応は起こらない。また、基板の材質により、それに適・不適の錯化剤が存在することもわかる。

例6

本例では、さらに種々の錯化剤と種々の基材の組み合わせについて検討した。

* 【0035】前記例4に記載の手法を繰り返したが、本例では、錯化剤として下記の表4～表9に記載のものを使用し、また、基材として、96%アルミナ(Al₂O₃)基板又は接着剤付きあるいは接着剤なしのガラスエポキシ樹脂基板を使用するとともに、触媒処理液のpH値を記載の如く変更した。得られた評価結果を次の表4～表9に示す。

【0036】

*30 【表4】

錯化剤	めっき反応性									
	アルミナ基板			ガラスエポキシ樹脂基板						
	接着剤付			接着剤なし						
	pH4 ~5	pH7 ~9	pH12 ~13	pH4 ~5	pH7 ~9	pH12 ~13	pH4 ~5	pH7 ~9	pH12 ~13	
酢酸ナトリウム	○	△	△	○	○	△	○	○	△	
マロン酸	○	○	△	○	○	△	○	○	△	
コハク酸ナトリウム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
安息香酸	△	×	×	○	△	×	○	△	×	
o-フタル酸	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
m-フタル酸	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
p-フタル酸	△	△	△	○	○	×	○	○	×	
ジフェン酸	△	○	△	○	○	×	○	○	×	

【0037】

【表5】

15

16

締化剤	めっき反応性								
	アルミナ基板			ガラスエポキシ樹脂基板					
	接着剤付			接着剤なし					
	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13
フェノール	○	△	○	○	○	○	○	○	○
カテコール	○	○	○	○	○	○	○	○	○
レゾルシノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒドロキノン	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ピロガロール	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヒドロキシヒドロキノン	○	○	○	○	○	○	○	○	○
フロログルシン	△	×	○	○	○	○	○	○	○
リンゴ酸ナトリウム	△	○	△	○	○	○	○	○	○

【0038】

【表6】

締化剤	めっき反応性								
	アルミナ基板			ガラスエポキシ樹脂基板					
	接着剤付			接着剤なし					
	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13
グルコヘプトン酸ナトリウム	△	○	△	○	○	△	○	○	△
クエン酸	○	○	△	○	○	×	○	○	×
ロッシェル塩	△	○	○	○	○	△	○	○	△
o-ヒドロキシ安息香酸	△	○	○	○	○	○	○	○	○
m-ヒドロキシ安息香酸	△	△	△	○	○	○	○	○	○
p-ヒドロキシ安息香酸	△	×	△	○	△	×	○	△	×
2, 3-ジヒドロキシ安息香酸	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2, 4-ジヒドロキシ安息香酸	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0039】

【表7】

17

18

締化剤	めつき反応性									
	アルミナ基板			ガラスエポキシ樹脂基板				接着剤なし		
				接着剤付		接着剤なし				
	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	
2, 5-ジヒドロキシ安息香酸	○	○	△	○	○	×	○	○	×	
2, 6-ジヒドロキシ安息香酸	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
3, 4-ジヒドロキシ安息香酸	○	○	○	○	○	×	○	○	×	
3, 5-ジヒドロキシ安息香酸	△	×	△	○	○	△	○	○	△	
エチレンジアミン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
ジエチレントリアミン	×	×	×	×	×	△	×	×	△	
EDTA	×	×	×	△	△	○	△	△	○	
アラニン	×	×	×	○	△	×	○	△	×	

【0040】

20 【表8】

締化剤	めつき反応性									
	アルミナ基板			ガラスエポキシ樹脂基板				接着剤なし		
				接着剤付		接着剤なし				
	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	
グリシン	△	×	×	○	×	△	○	×	△	
クアドロール	×	×	×	△	○	△	△	○	△	
TEA	△	×	×	○	△	×	○	△	×	
HEA	×	×	×	○	△	△	○	△	△	
ピリジン	×	×	×	×	×	○	×	×	○	
1, 10-フェナントロリン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
2, 2'-ジビリジルアミン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
2-アミノピリジン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

【0041】

【表9】

19

20

錯化剤	めっき反応性									
	アルミナ基板			ガラスエポキシ樹脂基板						
	接着剤付			接着剤なし						
	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	pH 4 ~5	pH 7 ~9	pH 12 ~13	
2-ヒドロキシビリジン	△	△	△	○	○	×	○	○	×	
α-ビコリン酸	×	×	×	△	△	×	△	△	×	
アニリン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
2, 2'-ビビリジル	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
1, 3-ジ-4-ビリジルプロパンール	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

【0042】上記の表に記載の結果から明らかなように、少なくとも水酸基またはカルボキシル基を含む有機物系の錯化物であれば反応性において、良好な結果を得ることができる。また、錯化剤が窒素を含んでいる場合には、反応性において、良好な結果を得ることができない有機系錯化物が存在することもわかった。

例7 (比較例)

本例では、光に代えて熱(90°C)を適用した場合に、めっき反応はひきおこされるか否かについて説明する。

【0043】錯化剤としてクエン酸を使用して前記例4に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、比較のため、紫外線光を2.5分間にわたって照射することの代りに、記載の6種類の基板をそれぞれ90°Cに加熱した触媒処理液中に10分間にわたって浸漬し、その後で前記例4と同様にしてニッケルめっきを行った。しかし、どの基板上にもニッケルめっきの形成は認められず、反応性なしと評価された。このような結果から、本発明の触媒処理液は光の照射によってはじめてその作用を發揮し得ることがわかる。また、本発明の触媒処理液は触媒金属を還元させる為のS_nのコロイドを使用していないことから、従来より問題となっている基材上へのS_nの吸着といったこともないため、前処理・素材の管理も簡単になる。なお、一般的な触媒金属の担持のためにも、本法は均一な触媒金属担持法として効果がある。

例8

前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、基質としてエポキシ樹脂を用い、全体に光照射をした浸漬被覆法に代えてはけ塗り法を用いてパラジウム膜を形成した。また、触媒処理液中の錯化剤として、クエン酸に代えてリンゴ酸又はオレイン酸を使用した。エポキシ基質全体に良好なめっき皮膜が得られた。

例9

前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、基質としてアルミナを用い、浸漬被覆法に代えてLB法を用いてパラジウム膜を形成した。すなわち、シャーレに水をあふれるくらいに入れ、その水面上に触媒処理液を数

滴滴下した後、アルミナ基質を数回上下することによってパラジウム膜を成膜した。また、触媒液中の錯化剤として、クエン酸に代えてステアリン酸を使用した。ここで、パラジウムを錯化したステアリン酸は高分子であるため、シャーレに入れた水の表面全体に均一に拡散した。アルミナ基質全体に良好なめっき皮膜が得られた。

例10 (比較例)

前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、比較のため、従来のPd-S_nコロイド法に従って被めっき面を触媒処理した。得られたニッケルめっき皮膜(膜厚約1μm)は外見上は良好であったけれども、テープ剥離試験の結果、一部の皮膜に剥離を生じ、ITO被膜に対する密着力が完全でないことを示した。

例11 (比較例)

前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、比較のため、ITO被膜パターンを有しないガラス基質を使用した。前記例1と全く同じ条件下で処理を行ったにもかかわらず、ガラス基質上にパラジウムは析出せず、したがってニッケルめっき皮膜も得られなかった(無電解Niめっきは起らなかった)。

【0044】つまり、光によるPd²⁺の還元反応は、ガラス基材上では起らなかったことになる。このことは、基質となる材料が、特定の波長の光を吸収するか否かということが重要と考えられる。ちなみに、ガラスとITOのUV吸収は図3に示すものであり、ITOには350nm付近に吸収があるが、ガラスにはそれがない。従って、ITO上の反応では、350nm付近の光が反応に寄与していると考えられる。

例12

前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では、ガラスとITOについて、照射する光の波長と、ニッケルめっき、銅めっきそれぞれの無電解めっきの反応性を調査した。得られた結果を次の表10にまとめる。

【0045】

【表10】

21

光照射の有無 (光源メタルハ ライドランプ)	めっきの有無			
	Ni		Cu	
	ガラス	ITO	ガラス	ITO
無	×	×	×	×
有(波長の カットなし)	×	○	×	○
有(350nm以下 カット)	×	○	×	○
有(500nm以下 カット)	×	×	×	×
90℃加熱 (光照射なし)	×	×	×	×

【0046】上記表10の結果から明らかなように、ガラスでは、いずれの場合にも反応せず、ITOでは、少くとも500nm以下の光により触媒(Pd)が析出し、めっき反応が起こることがわかった。また、光ではなくて熱(90℃加熱)では全く反応が起こらないことより、本反応は、光還元反応と考えられる。

例13

前記例1に記載の手法を繰り返したが、本例では基質として、ガラスに代えて、その他の容易に入手可能なセラミック材料及び樹脂材料を使用し、また、触媒液として例1のもの(触媒液A)及び例1のクエン酸に代えてリンゴ酸を使用したもの(触媒液B)を使用した。良好な*

方 法	密着力 (kg/cm)
従来方法	0.6
本発明方法	1.6

詳細な反応メカニズムは不明であるが、このPd²⁺還元反応は基質面と直接反応するため密着力が高いと考えられる。

例15

本例では、導体形成の説明のため、O₂センサにおける白金電極の形成について記載する。

【0051】ZrO₂焼結体からなるO₂センサの基体を前記例1で用いたものと同じ触媒処理液に10分間にわたって浸漬した。すなわち、本例で用いた触媒処理液は、HCl水溶液にPdCl₂及びPd²⁺イオンの錯化剤であるクエン酸を溶解した後、NaOHの添加によってpH=7に調節したものである。この触媒処理では、図4(A)に示されるように、基体の内面にも触媒処理液が十分に浸透するように基体をタテ位置で保持した。引き続いて、触媒処理後の基体を水洗し、乾燥した。

【0052】次いで、基体の全体に紫外線光(波長200~600nm)を5分間にわたって照射した。この光照射に使用した光源は、ウシオ電機(株)製の500W高圧水銀ラ

50

22

*ニッケルめっき皮膜が得られたか否かの結果を次の表11にまとめる。

【0047】

【表11】

10

基 質	触媒液A	触媒液B
96% Al ₂ O ₃	○	○
92% Al ₂ O ₃	○	○
エポキシ樹脂	×	○
ABS樹脂	○	○
フェノール樹脂	○	○

【0048】上記表11に示す如く、本発明方法は、あらゆる種類の基質の触媒付与と無電解めっきに有効と考えられる。ここに示した触媒処理液でめっきが反応しないとしても、触媒処理液の錯化剤を変えることにより、反応が可能となると考えられる。

例14

本例では、従来方法と本発明方法との間の、得られる密着力の違いについて説明する。

【0049】前記例1に記載の手法を繰り返したけれども、本例ではエポキシ樹脂基質を被めっき物として用い、また、従来方法では前記例10と同様にPd-Snコロイド法に従って被めっき面を触媒処理した。膜厚約1μmのニッケルめっき皮膜を形成した後に電気銅めっきにより膜厚約35μmの銅皮膜を析出させ、その後で剥離試験を行った。次のような密着力の違いが明らかとなつた。

【0050】

ンプである。水洗後、日本エンゲルハルド(株)製のめっき浴中で30℃で22時間にわたって無電解白金めっきを行ったところ、基体の全面においてめっき反応が進行し、Pt電極が形成された。また、基体の内面に関してもPt電極が形成されており、本発明によれば光還元反応による触媒担持が可能であることが確認できた。

例16(比較例)

前記例15に記載の手法を繰り返したが、本例では、比較のため、錯化剤としてのクエン酸を触媒処理液中で用いず、かつそのpH値を1とした。前記例15と同様にして無電解白金めっきを行ったにもかかわらず、めっき反応は全くおこらず、Pd²⁺イオンが還元されていないことが確認された。

例17

本例では、部分触媒化法を利用した白金電極の形成について説明する。

【0053】前記例15に記載の手法を繰り返したけれども、本例では、照射光として、紫外線光に代えてレーザ

23

光を使用した。すなわち、本例では、基体上でレーザ光を走査することにより、基体表面のうちPt電極の必要な部分にのみレーザ光を照射した。また、レーザ光の非照射部分ではPdが金属化されておらず、Pd²⁺イオンの形で残留しているので、これを溶解除去するため、レーザ光照射後の基体を50%塩酸(40℃)に3分間浸漬した。無電解白金めっきの結果、レーザ光を照射した部分においてのみめっき反応が進行し、基体の内外面共に選択的にPt電極を形成することができた。

例18

本例では、部分触媒化法を利用した導体(白金電極)の形成について説明する。

【0054】前記例15の記載の手法を繰り返したけれども、本例では、触媒処理液中の錯化剤としてEDTAを使用し、かつ基体表面のうちPt電極の必要な部分にのみ紫外線光を照射するため、マスクの存在下において光照射を行った。無電解白金めっきの結果、紫外線光を照射した部分においてのみめっき反応が進行し、基体の内外面共に選択的にPt電極を形成することができた。

例19

図4～図6は、それぞれ、図示したようなカップ形状の自動車用O₂センサの電極(Pt電極)としての導体を本発明に従って形成する工程を順を追って示した断面図である。特に図5及び図6は、図8に示したような、分布が制限されたPt電極32を有するO₂センサの基体31を本発明の部分触媒化法に従って製造する工程を順を追って示した断面図である。なお、O₂センサの基体には、すでに説明したように、酸素イオン伝導性固体電解質の焼結体、例えばZrO₂やTiO₂などを用いることができる。これらの基体の表面は、予め脱脂処理等で清浄化しておくことが好ましい。

【0055】先ず、図4を参照して本発明によるO₂センサのPt電極形成を説明する。O₂センサの基体31は、ZrO₂焼結体からなり、カップ形状を有し、その内外両面にPt電極を必要とする(図4(A)の基体31の拡大図を参照されたい)。最初に、図4(A)に示されるように、複数個の基体31を治具35上に支承してシャーレ4内の触媒処理液5に浸漬させる。触媒処理液5の好ましい組成は前記した。Pt²⁺をZrO₂基体31上に吸着させた後、基体の水洗及び乾燥を行う。

【0056】次いで、図4(B)に示されるように、ランプ12からの光を基体31に照射する。この光照射は、例えば200～600nmの波長を有する紫外線光を用いることが好ましいが、なぜなら、この波長範囲は、触媒金属イオンを錯化剤の存在下で還元させて安定な触媒金属に変換するのに有効であるからである。図示されるように、O₂センサの基体31の表面に触媒金属33が析出する。

【0057】水洗後、図4(C)に示されるように、触媒金属の存在下においてO₂センサの基体31を化学めっき浴13に浸漬して無電解白金めっきを行う。所定の時間

10

20

30

40

24

の経過後、基体31上にPt電極32が形成される。図5は、部分触媒化法によるPt電極の形成を例示したものである。この方法において、図5(A)に示す触媒処理液中へのO₂センサの基体の浸漬は図4(A)と同様にして行うことができる。次いで、触媒処理後の基体に図5(B)及び(C)に示すように選択的に光照射する。本例では光としてレーザ光を使用し、したがって、レーザ36を矢印Aの方向に走査することによって、治具35上に支承されたそれぞれの基体31の選ばれた部位にのみ選択的に光照射する。図5(B)では基体31の内面の部分触媒化が、そして図5(C)では基体31の外面の部分触媒化が、それぞれ示されている。部分触媒化が行われた領域では、図5(C)に示されるように、触媒金属33が析出せしめられる。次いで、レーザ光を照射しなかった基体表面に残存する触媒金属イオンを溶解除去する。この触媒金属イオンの溶解除去方法としては、例えば硫酸(H₂SO₄)、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)等の鉛酸の水溶液中の基体の浸漬、或いはこれら鉛酸水溶液による洗浄がある。この方法を用いることにより、従来の基体内面に触媒金属イオンを含む液を注入し、水分を蒸発させる(5時間乾燥)工程が省かれ、時間短縮ができるだけでなく、部分めっき化も可能となるため、大幅なコストダウンが可能となる。

【0058】部分触媒化及び水洗の完了後、図5(D)に示されるように無電解白金めっきを行う。すなわち、部分的に形成された触媒金属の存在下においてO₂センサの基体31を白金めっき用の化学めっき浴13に浸漬する。所定の時間の経過後、基体31上にPt電極32が形成される。図6も、部分触媒化によるPt電極の形成を例示したものである。但し、本例の場合、レーザ光照射に代えて、マスキング条件下で紫外線光を照射した。図示の方法において、図6(A)に示す触媒処理液中へのO₂センサの基体の浸漬は図4(A)と同様にして行うことができる。次いで、触媒処理後の基体に図6(B)に示すように選択的に光照射する。本例では光としてランプ12からの紫外線光を使用し、したがって、紫外線光の選択的照射のため、マスク37を併用する。マスクの材質としては、レジスト材料などをあげることができる。図6(B)に示されるように、マスク37を有しない基体31の表面のみに触媒金属33が析出する。次いで、マスクを除去した後、基体表面に残存する触媒金属イオンを前記したような手法に従って溶解除去する。なお、場合によっては、マスクの除去と触媒金属イオンの除去とを同時にを行うことも可能である。

【0059】部分触媒化及び水洗の完了後、図6(C)に示されるように無電解白金めっきを行う。すなわち、部分的に形成された触媒金属の存在下においてO₂センサの基体31を白金めっき用の化学めっき浴13に浸漬する。所定の時間の経過後、基体31上にPt電極32が形成される。

【0060】

【発明の効果】以上の説明から理解されるように、本発明は、被めっき面上に触媒金属を付与するのに有効であり、よって密着力、精密度、選択性等にすぐれためっきを提供することができ、しかも浴分解を起こすことのない触媒処理液を提供することができる。

【0061】また、本発明によれば、簡単な処理に従い密着力の良好なめっき皮膜を高選択性、高精度で得ることができるばかりでなく、触媒金属を還元させる為のSnのコロイドを使用していないことから、従来より問題となっている基質上へのSnの吸着といったこともないため、前処理・素材の管理も簡単になる。さらにまた、本発明によれば、基体上への触媒担持を上記のように満足し得る形で行うことができるので、特性面、その他においてすぐれた導体を容易かつ簡単に低成本で形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による無電解めっきを順を追って示した断面図である。

【図2】本発明による触媒金属膜の形成を略示した断面図である。

【図3】基質による吸収スペクトルの変化を示したグラフである。

【図4】本発明による導体形成をO₂センサの電極形成を例にとって順を追って示した断面図である。

【図5】本発明による部分触媒化法における導体形成を順を追って示した断面図である。

【図6】本発明による部分触媒化法における導体形成を順を追って示した断面図である。

【図7】従来のPd-Sn触媒を用いた無電解めっきを順を追って示した断面図である。

【図8】O₂センサ基体における白金電極の部分的形成を略示した断面図である。

【符号の説明】

1…基質

3…触媒金属

4…シャーレ

5…触媒処理液

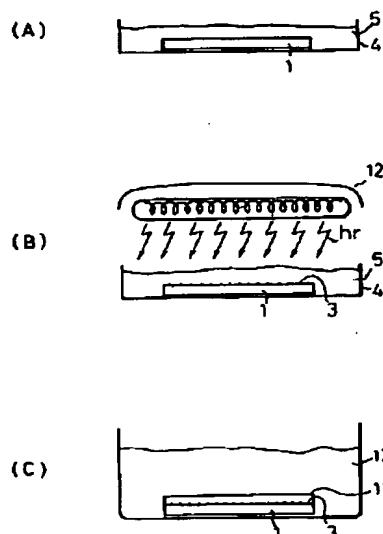
11…めっき皮膜

12…ランプ

20 13…無電解めっき液

【図1】

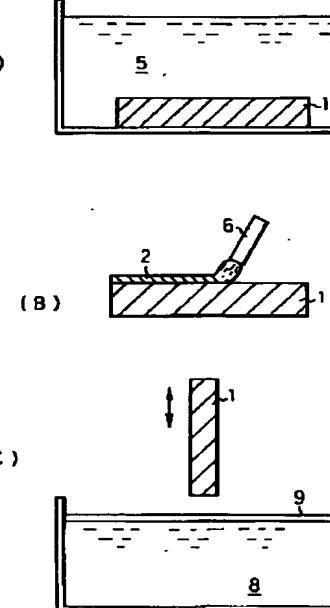
本発明による触媒処理液を用いた無電解めっき



1…基質
3…触媒金属
4…シャーレ
5…触媒処理液

【図2】

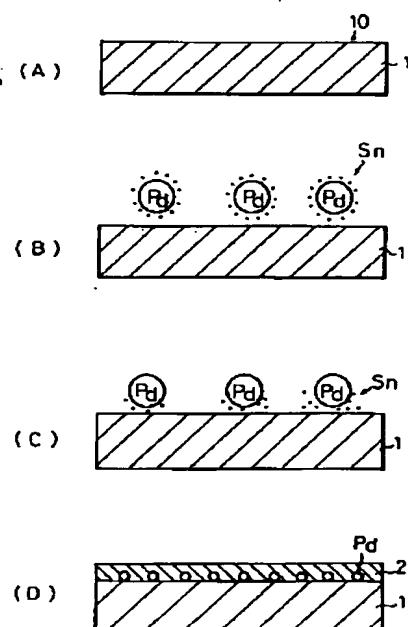
触媒金属膜の形成



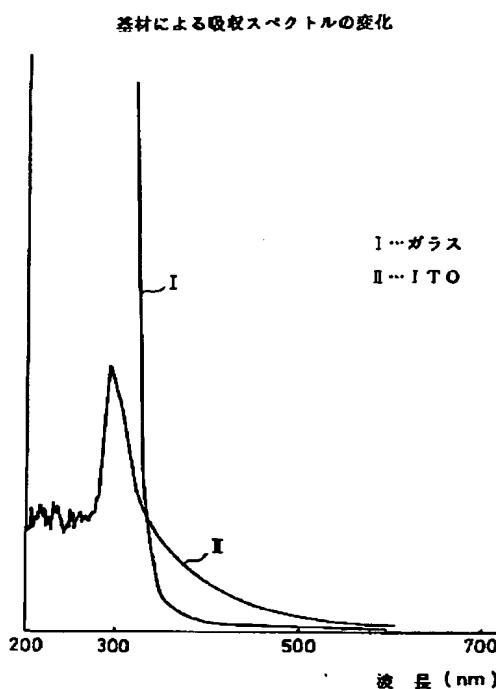
1…基質
3…触媒金属
4…シャーレ
5…触媒処理液

【図7】

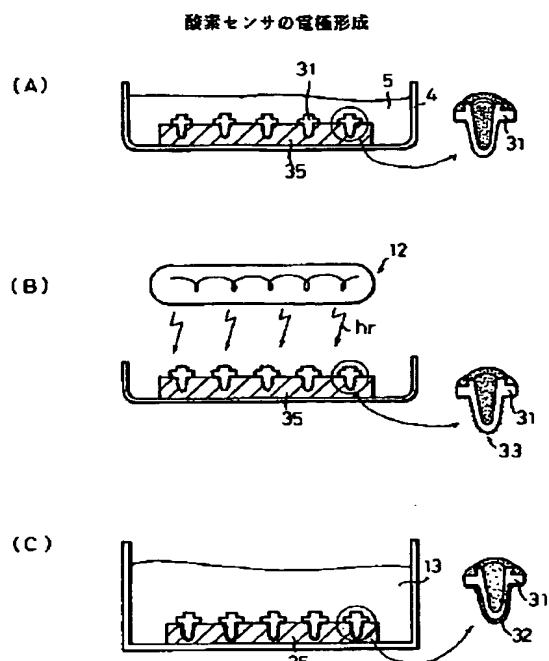
従来のPd-Sn触媒を用いた無電解めっき



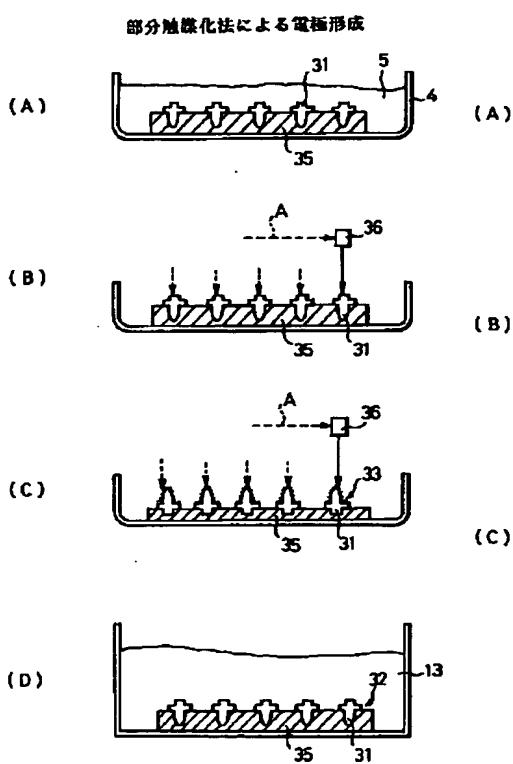
【図3】



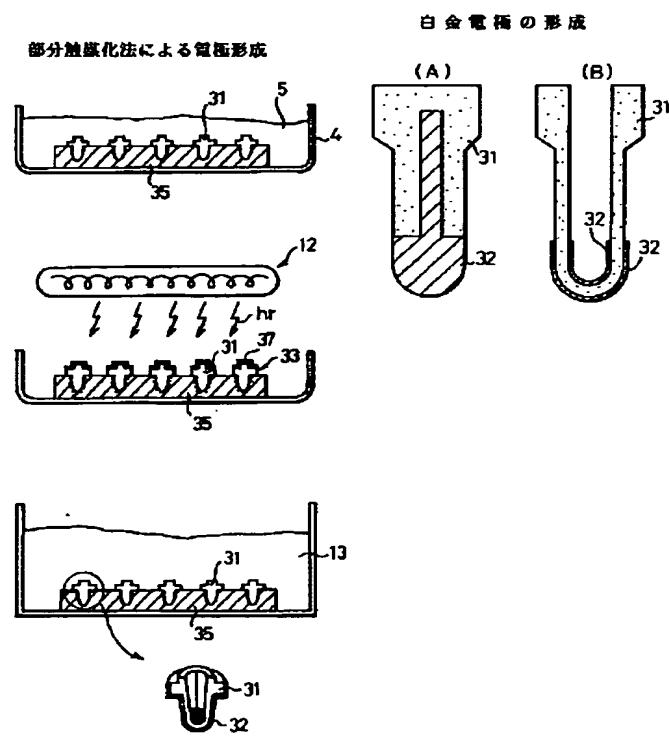
【図4】



【図5】

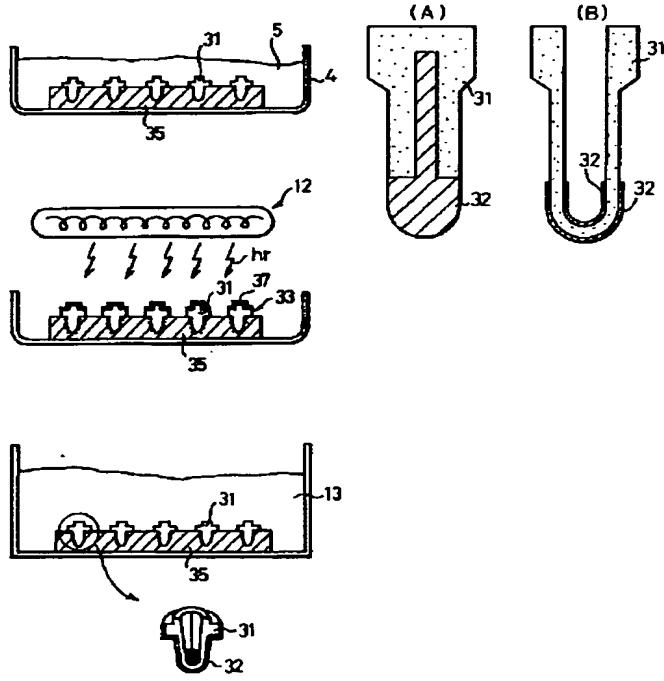


【図6】



【図8】

白金電極の形成



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 61/00	3 0 0	8217-4H		
C 2 3 C 18/30		8414-4K		
G 0 1 N 27/409				

(72) 発明者 石田 信正
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
菱株式会社内